

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-59375

(43) 公開日 平成9年(1997)3月4日

(51) IntCl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 69/04			C 0 8 G 69/04	
69/10	NRN		69/10	NRN

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平7-217413
(22) 出願日 平成7年(1995)8月25日

(71) 出願人 000005968
三菱化学株式会社
東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
(72) 発明者 中藤 毅
茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号
三菱化学株式会社筑波研究所内
(72) 発明者 富田 雅之
茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号
三菱化学株式会社筑波研究所内
(72) 発明者 藤持 まゆみ
茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号
三菱化学株式会社筑波研究所内
(74) 代理人 弁理士 長谷川 曉司

(54) 【発明の名称】 ポリスクシンイミド類の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 高分子量のポリスクシンイミド類を高い転化率で製造する。

【解決手段】 ポリマー原料100重量部に対し、酸触媒を0.1~30重量部、触媒分散剤0.1~30重量部の割合で存在させ、この反応用混合物を重縮合させる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】ポリマー原料100重量部に対し、酸触媒を0.1～30重量部、触媒分散剤を0.1～30重量部の割合で混合させた混合物を反応器中、加熱下に重縮合反応させ、ポリスクンシイミド類を得ることを特徴とするポリスクンシイミド類の製造方法。

【請求項2】前記混合物がポリマー原料100重量部に対し、酸触媒が0.5～25重量部の割合で混合された混合物であることを特徴とする請求項1記載の製造方法。

【請求項3】前記混合物がポリマー原料100重量部に対し、触媒分散剤が0.5～25重量部の割合で混合された混合物であることを特徴とする請求項1記載の製造方法。

【請求項4】酸触媒がリン酸類触媒であることを特徴とする請求項1記載の製造方法。

【請求項5】触媒分散剤が水であることを特徴とする請求項1記載の製造方法。

【請求項6】ポリマー原料の一部又は全部がアスパラギン酸であることを特徴とする請求項1記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ポリスクンシイミド及びそれらの共重合体を製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】ポリスクンシイミド類の工業的な合成法として、無触媒下での熱重合が米国特許第5,116,513号明細書、同第5,219,986号明細書、同第5,315,010号明細書または特開平6-206937号公報等に関連されており、また、触媒を用いて重合する方法として、欧州特許644257号公報で、アスパラギン酸、酸触媒、多官能基モノマー及び/または反応助剤（processing aid）を反応させる方法が開示されている。

【0003】しかしながら、無触媒下での製造法では、転化率が低いか、もしくは高温での長い加工時間を必要としており、加えて、得られるポリスクンシイミド類は、比較的低分子量であるため、ポリマーとしての性能を発揮するには不十分である。また、触媒を用いた方法では、反応時の反応物の凝集固化を避けるために、反応物の粒径を細かくするなどの操作が必要となり、しかも、反応物の用途によっては、加えた反応助剤（processing aid）を最終的に除去する工程が必要となる等の問題点もある。

【0004】ポリスクンシイミド類は、加水分解されて対応するポリアミノ酸を生成し、肥料、スケール抑制剤、洗浄剤、保湿剤、顔料及び鉱物分散剤、ならびにバイラー及び冷却塔用の水添加剤等として有用である。加えて、ポリアミノ酸は生分解性材料であり、従来ポリア

クリル酸等が使用されていた用途での代替材料として注目されている。そのため、高分子量のポリスクンシイミド類を簡便にしかも高転化率で得る方法の出現が望まれている。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、ポリマー原料、少量の酸触媒および触媒分散剤を均一に混合した後、重縮合反応を行うことにより短時間に高収率でポリスクンシイミド類の製造し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0006】すなわち、本発明の要旨は、ポリマー原料100重量部に対し、酸触媒を0.1～30重量部、触媒分散剤を0.1～30重量部の割合の混合物を反応器中、加熱下に攪拌または混練しながら重縮合反応させることを特徴とするポリスクンシイミドの製造方法およびポリマー原料の一部又は全部がアスパラギン酸であることを特徴とするポリスクンシイミド類の製造方法に存する。

【0007】

【発明の実施の態様】以下に本発明の方法を詳述する。（ポリマー原料）本発明の方法においては、ポリマー原料としてアスパラギン酸を使用することが望ましい。アスパラギン酸としては、L-、D-及びDL-アスパラギン酸をいずれも使用することができる。

【0008】また、アスパラギン酸以外に、50mol%を超えない範囲で共重合可能な他のモノマーを用いることもできる。共重合可能なモノマーとして特に制限はないが、例えば、アスパラギン酸塩、グルタミン酸及びその塩、アラニン、コリン、リン等のアミノ酸のほか、グリコール酸、乳酸、3-ヒドロキシ酢酸等のヒドロキシカルボン酸、2-ヒドロキシエタノール、マレイン酸、アニリン等のアミノ基およびカルボン酸と反応する官能基を一個以上有する化合物等が挙げられる。

【0009】（触媒）本発明の方法で使用し得る重縮合反応用触媒としては、酸触媒が好ましく、具体的には、塩酸、硫酸、無水硫酸等の鉱酸類、リン酸、ポリリン酸、メタリン酸、縮合リン酸および無水リン酸等のリン酸類、p-トルエンスルホン酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、メタンスルホン酸およびトリフルオロメタンスルホン酸等の有機酸類が好ましい。これらの中で、高収率でしかも高分子量のポリマーが得られやすいという点でリン酸類触媒が特に好ましい。

【0010】酸触媒の使用量は、ポリマー原料100重量部に対し、通常は、0.1～30重量部、好ましくは0.5～25重量部の範囲で使用される。酸触媒の使用量が0.1重量部未満であると重縮合反応の速度向上としての効果が少ない。また、30重量部を超えると、重合時に反応物が固化した状態となり、攪拌に大きな負担がかかるので好ましくない。

【0011】(触媒分散剤) 本発明の方法で使用し得る触媒分散剤としては、上記酸触媒を溶解するものであり、具体的には、メタノール、エタノール等のアルコール類、N、N-ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン、スルホラン等の非プロトン性極性溶媒類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類及び水が挙げられる。

【0012】工業的観点から言えば、150℃以下の沸点を有しているものが好ましく、特にモノマー製造時に使用する溶媒を用いるのがよい。アスパラギン酸モノマーを酵素プロセスで合成する場合には、使用される溶媒は水であり、その後の重縮合反応で副生するものと同一であるため煩雑な分散剤の回収工程を必要としない点で水がより好ましい。

【0013】触媒分散剤の使用量は、ポリマー原料100重量部に対し、通常は、0.1～30重量部、好ましくは0.5～25重量部の範囲で使用される。触媒分散剤の使用量が0.1重量部未満であると重縮合反応の速度向上としての効果が少ない。また、30重量部を超えると、重合時に反応物が固化した状態となり、攪拌に大きな負担がかかるので好ましくない。

【0014】(触媒及び触媒分散剤の分散法) 本発明における重縮合反応を行う場合、ポリマー原料と酸触媒及び触媒分散剤とが均質な状態になっていることが好ましい。ここで均質な状態とは、ポリマー原料と酸触媒及び触媒分散剤の混合物が見かけ状粒度の揃った状態にあり、酸触媒及び触媒分散剤がアスパラギン酸に部分的に混合された凝集体を含まない状態を意味する。

【0015】均質な状態に混合せずに重縮合反応を行うと、一部溶融固化・分子量の低下及び転化率の低下という問題を生じるため好ましくない。また、ポリマー原料と酸触媒及び触媒分散剤の混合順序には、特に制限はなく、例えば、ポリマー原料と触媒分散剤の混合物に酸触媒を加えても、ポリマー原料と酸触媒と触媒分散剤の3種を一度に混合しても良く、混合方法としても、特に制限はなく、一度に添加しても、少量ずつ添加しても、噴霧してもよい。

【0016】混合に使用できる機器としては、攪拌機、混練機および捏和機等、一般に用いられるものならば、特に限定されない。具体的には、ミル、ベンジセルミキサー、ブレンダー及びニーダー等が用いられ、大型機器の具体例として、カワタ(株)社製「スーパーミキサー」、神鋼パシフィック(株)社製「SV-ミキサー」、コニカルドライヤー、大川原製作所(株)社製「MZ-ブロッセッサー」、(株)奈良機械製作所社製「パドルドライヤー」、(株)栗本鐵工所社製「SCブロッセッサー」及び「加圧ニーダー」等が用いられる。

【0017】(重縮合反応) 本発明における重縮合反応は、前記混合物を加熱下、通常100～300℃、好ましくは150～250℃の範囲で、平均滞留時間が0.

5～600分、好ましくは、0.5～240分、さらに好ましくは、1～180分の範囲内で固相で反応させる。反応は常圧で行っても良いが、反応時間を短縮させるといった観点から、減圧下で行うのが好ましい。

【0018】反応温度が100℃未満および平均滞留時間が0.5分未満であると、反応が容易に進行せず好ましくない。また、350℃を超える反応温度、600分を超える平均滞留時間で反応を行うと、分解生成物を生じたり、反応時間が長くなるので好ましくない。なお、この重合反応は常圧の場合不活性気流下で行うのが望ましく、使用される不活性ガスとしては、窒素、アルゴン等、特に制限はない。

【0019】上記条件を満足する反応器としては、バッチ式または連続式のどちらでも良く、縦型または横型に関わらず攪拌装置の付いた反応器または重合槽、混練機等、一般に用いられるものであれば、特に限定されない。具体的には、住友重機械工業(株)社製「パイポラック」、三菱重工業(株)社製「SCR」、日本製鋼所(株)社製「TEX」、東芝機械(株)社製「TEM」、神戸製鋼所(株)社製「FCM」及び(株)栗本鐵工所社製「KRCニーダー」等が挙げられる。

【0020】以下、本発明を実施例により説明するが、本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。

【0021】

【実施例】本発明により得られたポリスクシンイミドの分析は下記の測定方法で行った。

1) 重量平均分子量

東ソー(株)社製「TSKgel」"GMHHR-M"-"TSKgel" G2000HHR" カラム、および溶離液として10mM LiBrを添加したN-メチルホルムアミドを用いたゲルパーミエーションクロマトグラフ(示差屈折計)により得られたポリスクシン換算値である。

【0022】2) ポリマーへの転化率

反応生成物のアスパラギン酸含有率を液体クロマトグラフによって測定し、下記式により転化率を計算した。
 転化率(%) = 100 - 反応生成物のアスパラギン酸含有率

【0023】実施例1

L-アスパラギン酸40g、85%リン酸4g及び水4gをミキサー(「オスターブレンダー」)中に仕込み、室温で15分間混合して混合物を得た。次いで、「ラボ・プラストミル」(東洋精機製作所製)内に上記で得られた混合物を仕込み、設定温度200℃で30分間攪拌を行い、薄褐色の粉末30.1gを得た。このポリスクシンイミドの重量平均分子量は、15000、ポリマーへの転化率は99.9%以上であった。

実施例2

設定温度を230℃に変更した以外は実施例1と同様の操作を行い、薄褐色の粉末を得た。得られたポリスク

ンイミドの重量平均分子量は16,000、ポリマーへの転化率は99.9%以上であった。

【0024】実施例3

85%リン酸を2g、設定温度を230℃に変更した以外は実施例1と同様の操作を行い、薄褐色の粉末を得た。得られたポリスクシンイミドの重量平均分子量は13,000、ポリマーへの転化率は99.2%であった。

実施例4

水をメタノール10g、設定温度を230℃に変更した以外は実施例1と同様の操作を行い、薄褐色の粉末を得た。得られたポリスクシンイミドの重量平均分子量は15,000、ポリマーへの転化率は99.9%以上であった。

【0025】実施例5

レーアスパラギン酸100g、85%リン酸10g及び水10gをミキサー（「オスターブレンダー」）中に仕込み、室温で15分間混合して混合物を得た。次いで、冷却器、温度計、窒素導入管及び攪拌機を備えた四口分解フラスコ内に上記で得られた混合物を仕込み、マントルヒーターで加熱しながら、窒素気流下で重縮合を開始した。内温が165℃付近で水が留去し始めたため、この時点を実験開始とし、200℃まで30分間昇温させ、さらに同温度で30分間攪拌を行い、薄黄色の粉末72.6gを得た。このポリスクシンイミドの重量平均

分子量は、17000、ポリマーへの転化率は99.9%以上であった。

【0026】比較例1

水を除いた以外は実施例1と同様の操作を行い、薄褐色の粉末を得た。得られたポリスクシンイミドの重量平均分子量は13,000、ポリマーへの転化率は85.1%であった。

比較例2

リン酸を除いた以外は実施例1と同様の操作を行い、薄黄色の粉末を得た。得られたポリスクシンイミドの重量平均分子量は5,000、ポリマーへの転化率は42.3%であった。

【0027】比較例3

レーアスパラギン酸100gを冷却器、温度計、窒素導入管及び攪拌機を備えた四口分解フラスコ内に仕込み、マントルヒーターで加熱しながら、窒素気流下で重縮合を開始した。内温が200℃付近で水が留去し始めたため、この時点を実験開始とし、同温度で7時間攪拌を行い、薄桃色の粉末85.0gを得た。このポリスクシンイミドの重量平均分子量は、7000、ポリマーへの転化率は41.0%であった。

【0028】

【発明の効果】本発明の製造方法により、高分子量のポリスクシンイミド類を簡便にしかも高転化率で得ることができる。

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-059375

(43)Date of publication of application : 04.03.1997

(51)Int.Cl.

C08G 69/04

C08G 69/10

(21)Application number : 07-217413

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEM CORP

(22)Date of filing : 25.08.1995

(72)Inventor : NAKATO TAKESHI
TOMITA MASAYUKI
KURAMOCHI MAYUMI

(54) PRODUCTION OF POLYSUCCINIMIDE COMPOUNDS

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To easily obtain in a high conversion high-molecular-weight polysuccinimides useful as, e.g. a biodegradable material by polycondensation of a homogeneous mixture of a polymer stock, each small amount of an acid catalyst and catalyst dispersant.

SOLUTION: The polysuccinimide compounds are obtained by polycondensation of a mixture of (A) 100 pts.wt. of a polymer stick (pref. a part or the whole there of is aspartic acid), (B) 0.1-30 (pref. 0.5-25) pts.wt. of an acid catalyst (pref. a phosphoric acid compound) and (C) 0.1-30 (pref. 0.5-25) pts.wt. of a catalyst dispersant (pref. water) in a reactor normally at 100-300° C (pref. 150-250° C). For example, a mixer is charged with 40g of L-aspartic acid, 4g of 85% phosphoric acid and 4g of water followed by agitation at room temperature for 15min, and the resultant mixture which has been agitation at 200° C for 30min, is then charged into a reactor thus obtaining polysuccinimide of 15000 in weight-average molecular weight at a conversion of . 99.9%.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office